

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIA TEADUSKOND
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Liina Sepp

**EESTI TULEKIVI ARHEOLOOGILISTE LEIDUDE KEEMILINE
KOOSTIS – VÕIMALUS PÄRITOLU MÄÄRAMISEKS**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Peeter Somelar

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

Allkiri, kuupäev

Tartu 2014

Sisukord

Sisukord	2
Sissejuhatus.....	3
1. Tulekivi (kaltsedoni) levik Eestis ja varajasemad uuringud	4
1.1 Ränimoodustiste geoloogiline levik Eestis	4
1.2 Kiviaeg ja tulekivi arheoloogilised leiud Eestis	6
1.3 Varasemad tulekivi geokeemilised ja instrumentaalsed uuringud	8
2. Materjalid ja meetodid	10
3. Tulemused	11
3.1. Röntgenfluoresents (XRF) keemia.....	11
3.2. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)	13
4. Arutelu.....	19
Kokkuvõtte ja järeldused	21
Tänuavaldused	22
Summary	23
Kasutatud kirjandus	24
Internetiallikad	26
Lisa 1. Analüüsitud tulekivi proovide kirjeldus.....	27
Lisa 2. Uuritud tulekivi proovide keemiline koostis	30

Sissejuhatus

Kaltsedon kuulub karkass-silikaatide rühma ja on kvartsi peitkristalne erim. Mineraalile on iseloomulik karpjas murre, puuduv lõhenevus, vahu-vaigu läige ning kõvadus jääb Mohsi skaalal 6,5–7 vahele. Kaltsedon esineb enamasti settekivimites mugulate või nõrgudena, kuid seda leidub ka hüdrotermaalsetes ja subvulkaanilistes keskkondades. Samuti leidub biogeenset päritolu kaltsedoni, mis on seotud ränivetikate kodade sedimentatsiooniga (Viiding, 1984).

Looduses on kõige levinum hall kaltsedon, kuid seda leidub ka muudes värvitoonides. Kaltsedoni loetakse poolvääriskiviks, millest tulenevalt kaasneb mineraali omaduste, näiteks värvi muutusega, ka uus nimetus. Seetõttu on kaltsedonil palju erimeid. Tuntumad kaltsedoni erimid on ahhaat, oonüks, sardonüks, jaspis, krüsopraas, plasma, karneool, sarder, heliotroop, avanturiin, tulekivi, *chert* ja tiigrisilm (Viiding, 1984). Arheoloogias kasutatakse sageli kaltsedoni ja ka teiste ränimoodustiste kohta terminit *tulekivi*.

Kaltsedoni ehk tulekivi on ajaloo jooksul kasutatud erineval otstarbel, kuid suure populaarsuse saavutas mineraal kiviajal, mil sellest valmistati tööriistu. Neoliitikumis ehk nooremal kiviajal võeti kasutusele venekujuline kirves, mida kasutati laialdaselt Eesti ja Soome aladel. Looduslikult leidub Eestis kaltsedoni vähe ning toorme kvaliteet on halvem võrreldes lähialadel leiduva hallika–musta tulekiviga. Tööriistade valmistamiseks kasutatud kvaliteetsema materjali leiukohad asuvad Rootsis, Taanis, Kesk-Venemaal, Valgevenes ja Lõuna-Leedus (Kriiska ja Tvauri, 2002).

Uurimistöö eesmärk on analüüsida erinevate Eestist leitud kaltsedonist arheoloogiliste leidude keemilist koostist ja püüda saadud tulemusi siduda looduslike kaltsedoni provintsidega, et teada saada arheoloogiliste leidude toorme päritolu. Kaltsedoni päritolu selgitamine aitab kaasa kiviaegsete kaubandusteede ja eri rahvaste kokkupuute avastamisele.

1. Tulekivi (kaltsedoni) levik Eestis ja varajasemad uuringud

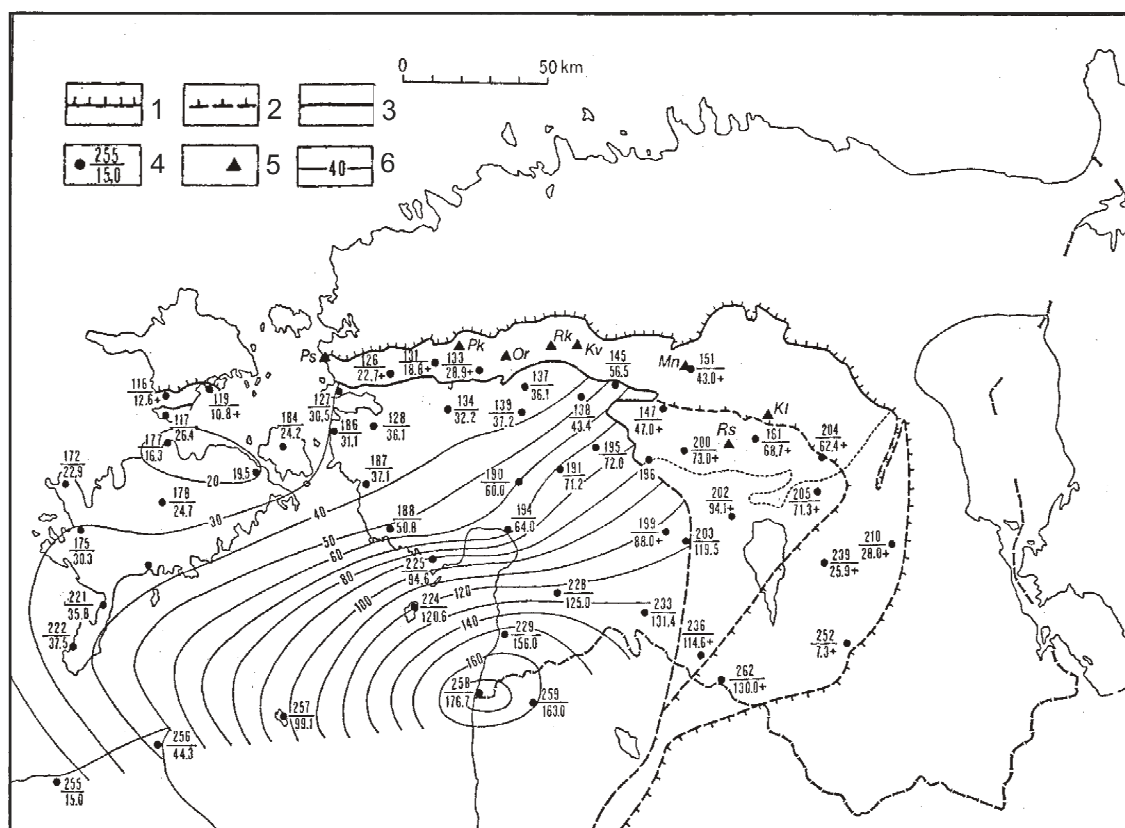
1.1 Ränimoodustiste geoloogiline levik Eestis

Ränimoodustised esinevad Eestis peamiselt kahel kujul: 1) konkretsioonilise tekkega mugulate, läätsede ja vahekihtidena või 2) hajusa ränistumisena autigeense kvartsi ja/või ränistunud organismide jäänustena. Looduslikult on ränimoodustiste (sealhulgas kaltsedoni) levik Eestis piiratud. Need on iseloomulikud Siluri ladestu Llandovery ladestiku Raikküla ja Adavere lademete leviku idapoolsetele aladele, kus esineb ka sulfiidistumist, ja Devoni Narva lademe kivimitele. Mõlemal juhul esineb ränistumine koos dolomiidiga (Raukas ja Teedumäe, 1997; Haas, 1973). Raikküla lademe levila haarab Hiiumaa lõunaosa, Saaremaa ja Mandri-Eesti kesk- ning edelaosa umbes Tartu mediaanini. Lademe avamus algab Hiiumaa lõunaosast, jätkub avamusena Käina ümbruses ning kulgeb siis üle Kassari ja Väinamere saarte mandrile Rohukülalt lõuna pool. Siin muutub avamus ida suunas järjest laiemaks ja kattub Jõgeva linnast kagu pool Kesk-Devoniga (Rõõmusoks, 1983). Raikküla lademe paksus kõigub 16,3 (Mureka) – 176,3 (Ikla) meetri piires, vähenedes järsult loode suunas. Raikküla lademes on 3 kihistut: Raikküla, Nurmekund ja Saarde (Joonis 1) (Raukas ja Teedumäe, 1997). Raikküla lademe paljandid on vaadeldavad Pusku, Orgita, Keava, Mündi, Kalana ja Rõstla karjäärides ning Pakamäe ja Raikküla-Paka paljandites (Raukas ja Teedumäe, 1997). Adavere lademe avamus algab Hiiumaa lõunatipus ja ulatub üle Väinamere laidude Matsalu lahe põhjarannikule, sealt edasi ida poole, kus pöördub Türist lõunas kagusse. Puurmani alevikust veidi kagu pool kattub ta Kesk-Devoni lademega. Lademe levila haarab Saaremaa, Muhu ja Mandri-Eesti edela-ning keskosa. Paljandeid on vähe (Rõõmusoks, 1983). Lademe paksus on 10,7 (Ristiküla) – 56,3 (Nässumaa) meetrit, suurenedes lääne suunas (Joonis 2) (Raukas ja Teedumäe, 1997).

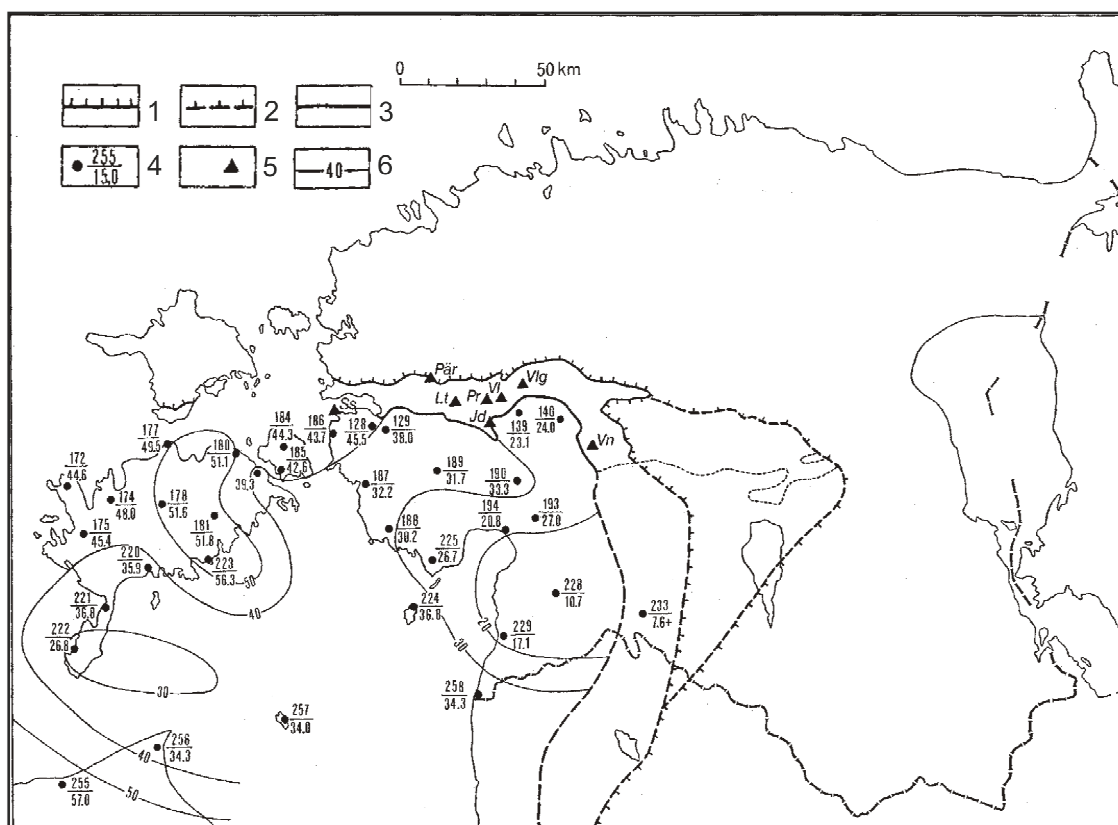
Ränistumisilminguid on võimalik vähemal määral näha ka Ordoviitsiumi ja Siluri lubjakivides üle kogu Põhja-Eesti. Ordoviitsiumi lubjakivides on ränistumine sageli seotud tollaegsete vulkaanilise tuha kihtidega (Viiding, 1984).

Eesti ränikonkreetsioonid on välimuselt ühetaolised, peamiselt hallid või hallikasvalged, kuid esineb ka rauasisaldusest põhjustatud punase-halli kirjused palasid ja kontsentrilis-vöödilist kaltsedoni ehk ahhaati. (Viiding, 1984; Haas, 1973).

Konkreetsioonilised moodustised koosnevad peamiselt mikrokristallilisest kaltsedonist või kvartsist, samas hajusa räni vormid hoopis globulaarsest kaltsedonist. Ränimoodustised kaasnevad avašelfilaatse mudaliste ja madaliku faatsiaste teraliste karbonaatkivimitega, üleminekufaatsiaste savikas-karbonaatsetes kivimites nad puuduvad (Haas, 1973).



Joonis 1. Raikküla lademe tänapäevane paksus ja levik. Legend 1,2. lademe levik, 3. paljandite levik, 4. lokaalsed avamused, 5. puuraugud ja 6. isojooned (m) (Raukas ja Teedumägi, 1997).



Joonis 2. Adavere lademe tänapäevane paksus ja levik. Legend 1,2. lademe levik, 3. paljandite levik, 4. lokaalsed avamused, 5. puuraugud ja 6. isojooned (m) (Raukas ja Teedumägi, 1997).

1.2 Kiviaeg ja tulekivi arheoloogilised leiud Eestis

Eesti alad asustati peale viimase liustiku taandumist, umbes 13 000–11 000 aastat eKr, mil jää liikumine kujundas ümber peamiselt Kagu-Eesti maastikku. Esimesed rändrahvad, kes tegelesid peamiselt kalastamise ja küttimisega, jõudsid umbes 9000 aastat eKr Pulli asulakohta, mis asus arvatavasti kohas, kus Pärnu jõgi suubus Joldia merre, ning umbes 300 aastat hiljem Kunda Lammasmäele, mis oli sel ajal saar madalaveelises järves. Pulli asulakoht oli ajutine elupaik, kuid Kunda Lammasmäest sai esimene püüasula. Esimeste rahvaste saabumisega algas Eestis mesoliitikum ehk noorem kiviaeg, mis kestis kuni V aastatuhandeni eKr. Mesoliitikumile on iseloomulik Kunda kultuur, kus kvartsist ja kaltsedonist tööriistad ei olnud väga laialdaselt levinud (Kriiska ja Tvauri, 2002).

Kesk-Eesti asulad rajati loodusliku kaltsedoni leiukohtade lähedusse, mis jäid

Navesti jõe äärde ning Võrtsjärve põhjarannikule. Nimetatud asulad paigutuvad kaarekujuliselt, mis ühtlasi märgistab Eestis leviva kaltsedoni leviku piire. Need alad asustati u 9000–7000 aastat eKr. Tuntumad arheoloogilised leiukohad selles piirkonnas on Jälevere, Lepakose, Siimusaare, Umbuski, Kivisaare ja Moksi (EE, 2013).

Viimasena asustati Eesti rannik ja saared, umbes 7100 aastat eKr. Rannikuäärsetes asulates hakati tegelema peamiselt hülgeküttimisega, mis viis asulate leviku Saaremaale (5800 eKr), Hiiumaale (5700 eKr) ja Ruhnu (5300 eKr). Sellest ajast pärineb näiteks Saaremaa suurim, Pihltas asuv Kõnnu asulakoht (IV at eKr), mida hülgekütid kasutasid hooajaliselt ning kust on leitud ka kaltsedonist esemeid. Mereäärsetes piirkondades kasutati tööriistade valmistamiseks peamiselt kvartsi, kuigi seal leidub vähesel määral ka looduslikku tulekivi (EE, 2013).

Mesoliitikumile järgneb neoliitikum ehk noorem kiviaeg, mille algust markeerib keraamika kasutuselevõtt, ning lõpuks loetakse 1800 eKr, mil Eesti aladele jõudsid pronksesemed. Neoliitikumis valitses siinsetel aladel Narva kultuur, sest Narva lähedusest pärinevad esimesed keraamikaleiud. Varasem keraamika tüüp on kammkeraamika, kuid u 3000 a eKr hakkas levima nöörikeramika kultuur. Koos nöörikeramikaga tekkisid ka uued muistendid ja esemed, kujunes uus kombestik, mille kõige märkimisväärsim uuendus on venekirveste levik. Venekirves on venet ehk paati meenutav kivikirves, mille keskel on silmaaugud (Kriiska ja Tvauri, 2002).

Kiviaegsed elamud on rajatud veekogude lähedusse, mis on seotud nii elustiili kui ka transpordi lihtsustamisega. Osa kunagistest rannikule rajatud asulatest on tänapäeval merest eemal, sest maapind Eesti aladel kerkib, see on põhjustatud glatsioisostaatilistest protsessidest.

Mesoliitikumis ja neoliitikumis levisid laialdaselt kaltsedonist, kvartsist ja obsidiaanist tööriistad. Nimetatud mineraalidest valmistati noole- ja odaotsi, nuge, kirveid, sh venekirveid, kõõvitsaid, uuritsaid ja muid tööriistu (Kriiska *et al.*, 1999). Eesti aladel tehti tööriistu puust, sarvest, savist ja luust, mineraalidest kasutati peamiselt kvartsi, mis oli küll raskesti töödeldav, kuid kergesti kättesaadav. Obsidiaani Eesti aladel ei kasutatud, aga enamikest Eesti vanimatest arheoloogilistest leiukohtadest, sh Pulli ja Kunda Lammasmäe asulakohtadest on leitud n-ö musta tulekivi. Kuna Eestis musta tulekivi looduslikult ei leidu, siis arvatavasti tõid esimesed rändrahvad musta tulekivi kaasa Valgevene või Lõuna-Leedu leiukohtadest (Kriiska ja Tvauri, 2002).

Nimetatud tulekivi on leitud kiviaegsetest asulatest üle Eesti, mis näitab rahvaste liikumist ja kaubandusteede kujunemist. Ida-Eestist leitud tulekivi pärineb arvatavasti Kesk-Venemaalt. Roosisaare asulakoht Võhandu jõe ääres oli arvatavasti kaubandusteede tähtis sõlmpunkt, sest sealt on leitud nii Kesk-Venemaa tulekivi kui ka Eestist pärit tulekivi, mida asulakoha läheduses ei leidu (Ots, 2007). Kaltsedoni laialdane kasutus võis tuleneda ka aktiveerunud kaubandusest teiste rahvastega. Mesoliitikumi ajal kasutati rohkem Lõuna-Leedu või Valgevene aladelt pärinevat mustjaspruuni tulekivi, kuid hilisemal ajal kaubeldi peamiselt Kesk-Venemaa tulekiviga ning kasutati rohkem kohalikku kaltsedoni. See näitab kaubandusteede muutumist seoses kammkeraamika levikuga (Kriiska *et al.*, 1999).

1.3 Varasemad tulekivi geokeemilised ja instrumentaalsed uuringud

Arheoloogidel on juba pikka aega olnud vajadus usaldusväärse vahendi järele, mille abil identifitseerida spetsiifilisi tööriistade valmistamiseks kasutatud toorme allikaid. 1952. aastal tegi tulekivide päritolu määramises esimese sammu Skandinaavia arheoloog Carl Johan Becker, kui ta püüdis väljanägemise ja füüsikaliste omaduste abil Põhja–Rootsi neoliitikumiaegsete venekirveste valmistamiseks kasutatud tulekivi päritolu määratleda. 2007. aastal uurisid Högberg ja Olausson Beckeri meetodit edasi, kuid leidsid, et sarnane tulekivi võib esineda mitmes kohas ning makroskoopilised omadused sõltuvad ka mineraali eksponeeritusest. Lis Ekelund Nielsen eristas 1993. aastal värvi, tekstuuri, fossiilse koostise ja stereomikroskoobi abil kolm eri tüüpi tulekivi. Ka varasemalt on proovitud fossiilse materjali abil tulekivi päritolu määrata, kuid see ei ole olnud edukas (Hughes *et al.*, 2010).

Erinevaid tulekivi geokeemilisi uuringuid on tehtud Inglismaal ja Hollandis (de Bruin *et al.*, 1972; Sieveking *et al.*, 1972; Craddock *et al.*, 1983; Bush ja Sieveking, 1986; Gardiner, 1990; McDonnell *et al.*, 1997), kuid ühe esimese laiema haardega geokeemilisi uuringu tegid 1989. aastal Rootsis Matiskainen *et al.*. Aatomabsorptsioonspektomeetriga analüüsiti 71 proovis 20 keemilise elemendi sisaldust, mille alusel suudeti eristada Soome pronksiaegsete asulakohtade tulekivi leidudes kaht tüüpi tulekivi päritolu regiooni – ida ehk Venemaa ja lääne ehk Rootsi või Taani. 2003. aastal analüüsis Coustopoulos samu

proove elektronmikroskoobi ja energia disperse spektomeetriga rohkemate elementide määramiseks ning jõudis samale tulemusele.

Skandinaavia tulekivide määramisel toimus läbimurre, kui 2010. aastal avaldas Hughes et al. artikli Lõuna–Rootsi ja Põhja–Taani kaltsedoni EDXRF-iga tehtud keemiliste analüüside tulemused, mille põhjal oli võimalik keemilise koostise abil eraldada tulekivi eri provintse. 2011. aastal avaldasid Hughes et al. geokeemilised kirjeldused ka Leedu, Valgevene ja Poola tulekivide kohta.

2. Materjalid ja meetodid

Töö käigus uuritud tulekivi palad on pärit prof Aivar Kriiska tulekivide kogust, TÜ Geoloogia muuseumist ja siia hulka on autor lisanud veel kaks looduslikku tulekiviproovi (Lisa1. tabelid 1–3). Töös analüüsiti 24 looduslikku moreeniproovi, 16 arheoloogilist leidu, nelja muuseumieksemplaari ja kuut välismaalt toodud tulekivipala, kokku 50 proovi. Võrdlusmaterjalina kasutati Hughes *et al.* (2012) tehtud keemiliste analüüside tulemusi Rootsi ja Taani kaltsedoni kohta, mis on valdavalt Kriidi vanusega.

Uuritud proovide keemiline koostis määrati röntgenfluoresentsmeetodil (XRF). Analüüsimiseks kasutati Rigaku ZSX-Primus II röntgenfluoresents-spektomeetrit (XRF), mis kasutab Rh-primaarkiirgust võimsusega 3 kW. Arheoloogiliste leidude puhul mõõdeti proovi kõige siledamat pinda. Ülejäänud tulekividest lõigati analüüside jaoks väiksed proovikehad, mille pindala oli 1–4,5 cm² ning paksus kuni 5mm. Lõigatud proovikehad lihviti Buehler Metaserv 3000-ga, kus kasutati liivapabereid P60 kuni P800. Lihvitud proovid pesti destilleeritud veega, et proovi pinnalt eemaldada lahtised tükid ja reostus.

Lõikamise käigus lagunes Navesti tulekiviproov täielikult ning selle analüüsimiseks jahvatati proov volframkarbiidist kuulidega kuulveskis Pulverisette 6.

Keemilise koostise alusel valmistati kuuest proovist (Kaliküla, Eesnurga, Taani, USA, Kremenets ja Leedu) eraldi lihvid skaneeriva elektroonmikroskoobi (SEM) analüüsideks. SEM-analüüsideks kasutati elektronmikroskoopi Zeiss EVO MA15. Palasid uuriti kõrgvaakumis ning kaeti juhtivuse tagamiseks 10 nm paksuse söekihiga. Kujutised saadi tagasihajunud elektronide (*Backscattered Electron* – BSE) režiimi kasutades ja mineraalide identifitseerimine tugines nende keemilisele koostisele, mis määrati energiadiispersiivse (EDS) detektorsüsteemiga Oxford X-Max ja kvantifitseeriti koodiga Aztec 1.0. standardivabal PAP-meetodil. Valitud proovid valati EPO-sse ning lihviti Buehler Metaserv 3000-ga liivapaberitel P60 kuni P4000. Proovide lihvimiseks kasutati ka pulbreid P1200 ja P800.

3. Tulemused

3.1. Röntgenfluoresents (XRF) keemia

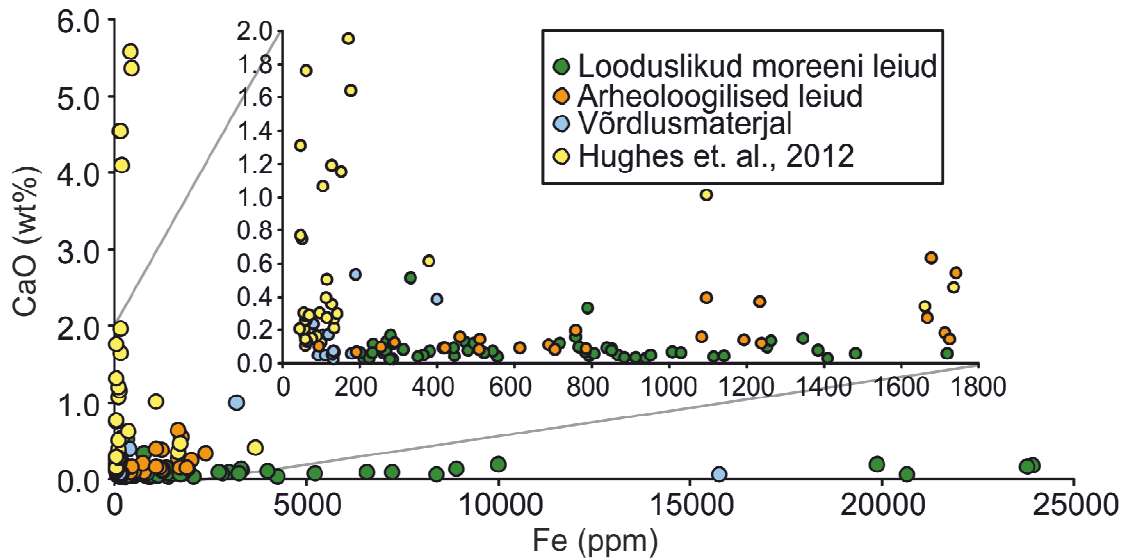
Uuritud tulekiviproovide keemiline koostis on näidatud lisades 1 ja 2.

Analüüsitud proovides on domineerivaks faasiks SiO_2 , mille sisaldused varieeruvad 99,9–97,0%. Madalama SiO_2 koostisega on Leie, Siimusaare ja Riigiküla asulakoht, USA, Ridaküla ja Asu looduslikud proovid, kus SiO_2 sisaldused jäävad 96,99–93,8% vahele. Al_2O_3 sisaldused on valdavalt alla 1%, erandid on Vana-Kastre asulakoht, Siimussaare, USA, Riigiküla asulakoht ja Leie asulakohad, kus Al_2O_3 sisaldused ulatuvad 3,9%-ni. MgO ja Na_2O sisaldused on kõigis proovides alla 1% ning K_2O sisaldused alla 0,5%. P_2O_5 sisaldused jäävad alla 1% (keskmiselt 0,119%), erandiks on Riigiküla asulakoht, kus sisaldused ulatuvad 1,87%-ni. SO_3 sisaldused jäävad alla 0,165%, erandiks on Navesti, kus SO_3 sisaldus on 0,619%. Cl sisaldused jäävad alla 0,1%, erandiks on Kõpu asulakoht 0,276%-ga. CaO sisaldused varieeruvad kuni 0,77%-ni, kuid Navestis on CaO sisaldus 0,997%.

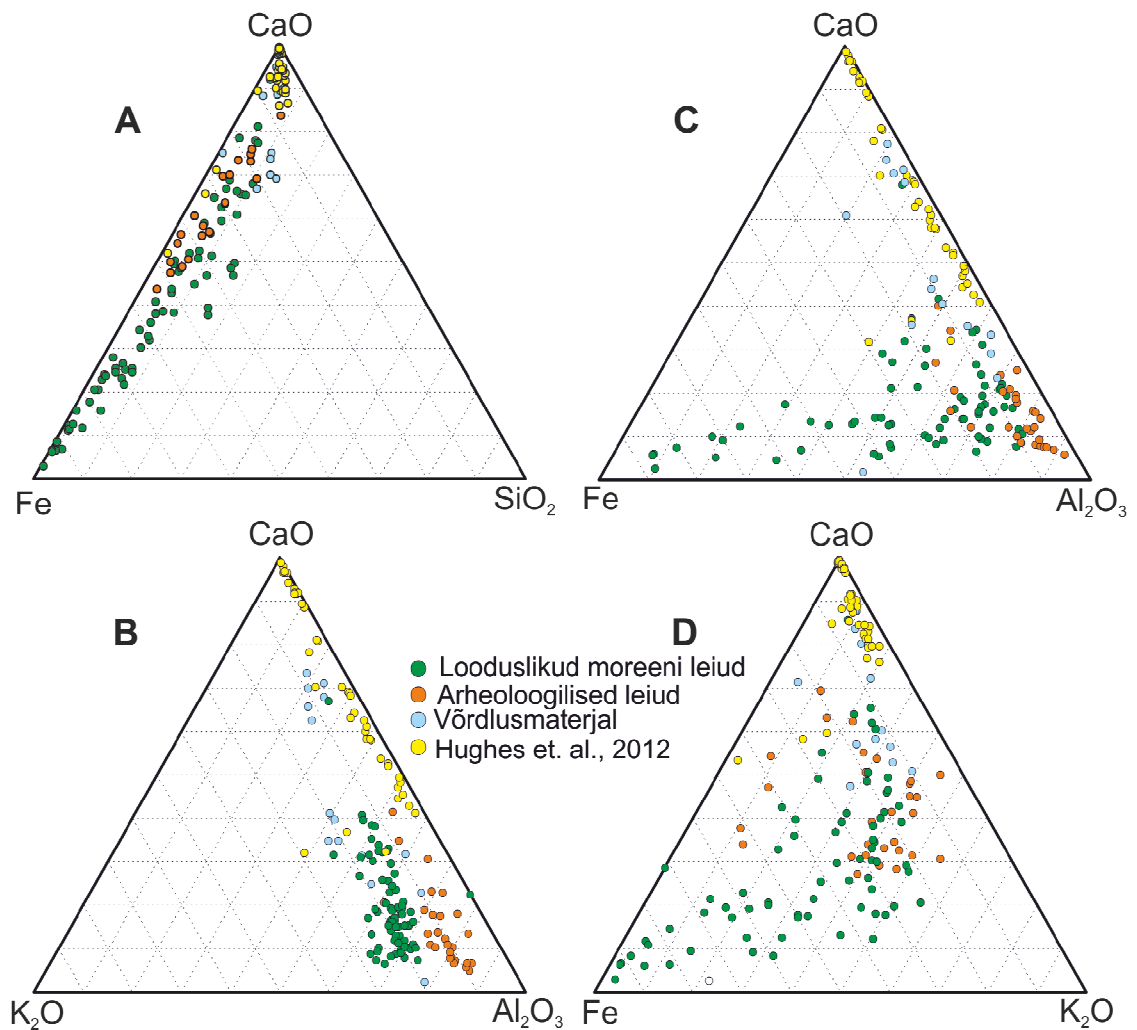
Rauasisaldused jäävad enamikus proovides 200 ppm ja 6000 ppm vahele. Suured rauasisaldused (kuni 23945 ppm) on Ridaküla, Pärnumaa, Asu, Kõrsa ja Pikasilla moreeniproovides ning alla 200 ppm on rauda Leedu, Rüügeni, Luke asulakoha, Iirimaa, Taani, Gotlandi, Kremenetsi, Krimmi, Taani ja Inglismaa proovides. Mangaanisisaldused jäävad alla 600 ppm, kuid Kõrsa ja Asu proovides on sisaldused kuni 3087 ppm. Titaanisisaldustest on USA proovis 652 ppm, teistes on see alla 500ppm. Baariumisisaldused jäävad alla 620 ppm, välja arvatud Asu ja Kaliküla, kus väärtused on kuni 1038 ppm. Niklisisaldused on kõigis proovides alla 65ppm.

Uuringu käigus tehtud keemiliste analüüside võrdlemisel Hughes *et al.* (2010 ja 2012) poolt tulekivide määramiseks kasutavate CaO ja Fe suhte diagrammi alusel joonistuvad välja kaks selget päritolugruppi. Fe ja CaO suhte diagrammi alusel jagunevad proovid suuremama rauasisaldusega ja väiksema kaltsiumoksiidisisaldusega ning suurema CaO sisaldusega ja väikese rauasisaldustega proovideks (Joonis 3). Kõik analüüsitud moreeniproovid on rauarikkamad ning kaltsiumoksiidivaesed, sama trendi võib näha ka arheoloogiliste leidude puhul, erandiks on Luke asulakoht, kus on väike rauasisaldus.

Hughes *et al.* (2012) analüüsitud Rootsi ja Taani kaltsedon ja meie analüüsitud Mesosoikumi tulekivi proovid on kaltsiumoksiidirikkad ja rauavaesed (Joonis 3). Siinkohal on erandiks Navesti proov, milles on suur rauasisaldus ja ka suurem kaltsiumoksiidisisaldus. Sarnane kaheks jaotumine tuleb välja ka Fe-CaO-Al₂O₃, Fe-CaO-K₂O, K₂O-CaO-Al₂O₃ ja Fe-CaO-SiO₂ kolmnurkdiagrammidel (Joonis 4, A–D).



Joonis 3. Analüüsitud tulekiviproovide Fe ja CaO suhe.



Joonis 4. Tulekiviproovide kolmnurkdiagrammid. CaO, Fe, Al₂O₃ ja K₂O väärtused ppm-ides, SiO₂ wt%-des.

3.2. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

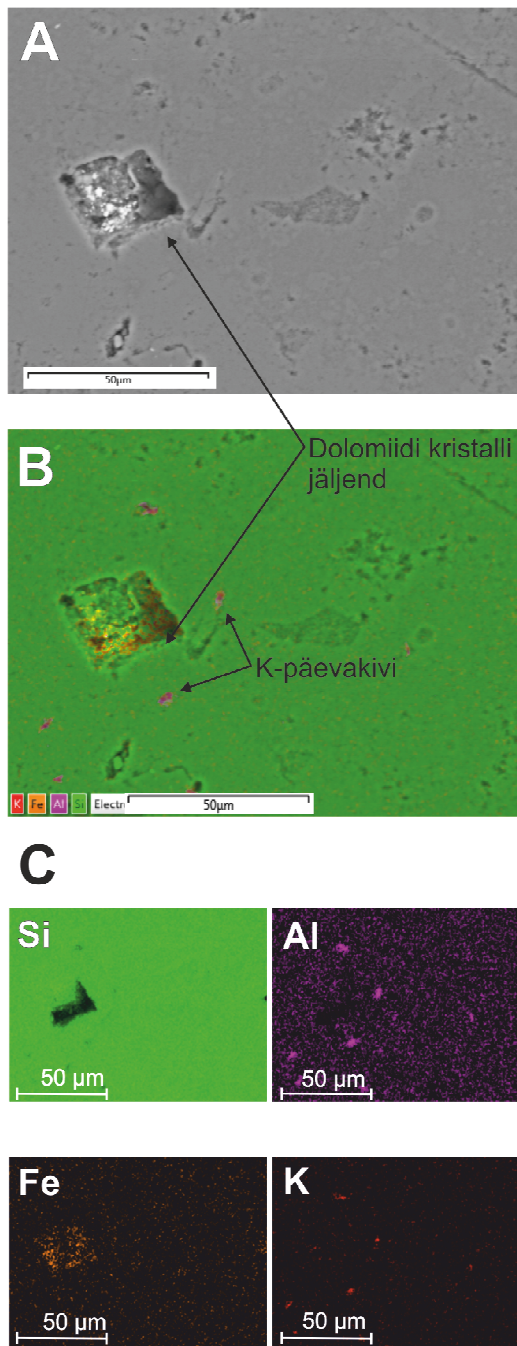
Tagasihajunud elektronide (*Backscattered Electron*) ja elementide kaardistamise põhjal tuvastatud suletiste põhjal saab proovid jagada nelja gruppi:

1) Eesnurga proovis hakkasid koheselt silma rombiline kujuga tühimikud ränis, mille põhjas või nurkades esines hematitiidi ja/või götiidi masse, harvem võis näha hajusaid rauaoksuhüdraatide kogumeid ja K-päevakivi suletisi (Joonis 5).

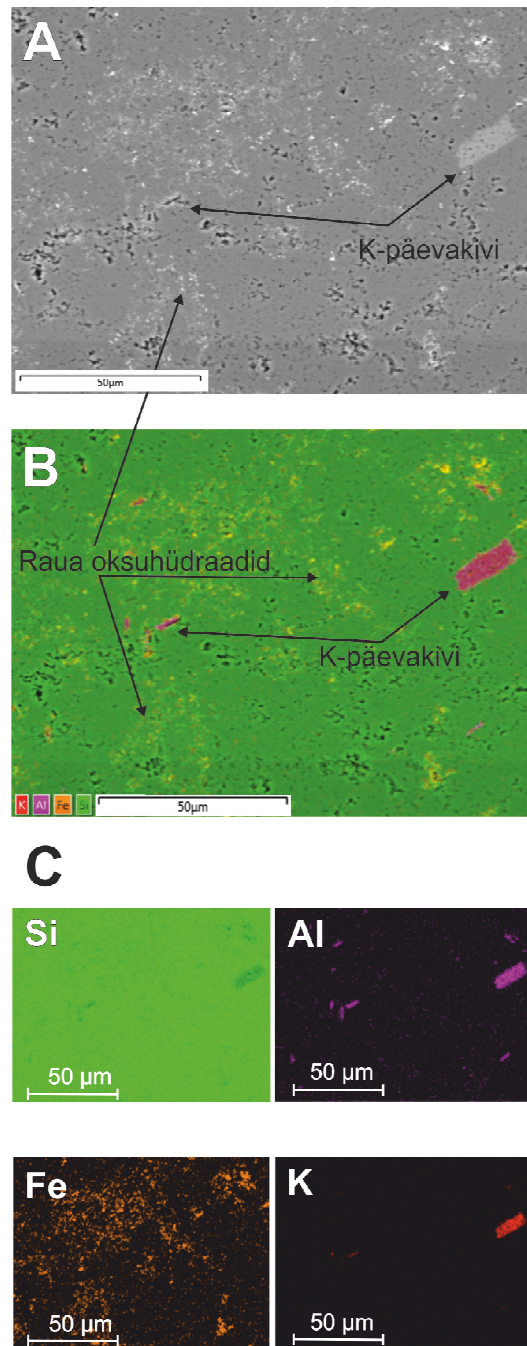
2) Kaliküla suletised on K-päevakivi ja mõnikord illiidi suletised, lisaks eelpool mainitud suletistele tuvastati proovis hajusalt paiknevad rauaoksühüdraadid (Joonis 6), mida võis jälgida punakate vöötidena ka makroskoopselt.

3) USA proovi silikaatses põhimassis esinesid kloriidi suletised, mis selgitavad proovi rauarikkust ning rohelist värvust. Kloriidi suletised esinesid kogu proovi ulatuses (Joonised 7 ja 8). Lisaks sagedastele kloriidimassidele esines proovis pikliku kujuga apatiidi suletisi, mis annavad proovile kõrgema Ca sisalduse. Vähemal määral esines K-päevakivi ja illiidi suletisi.

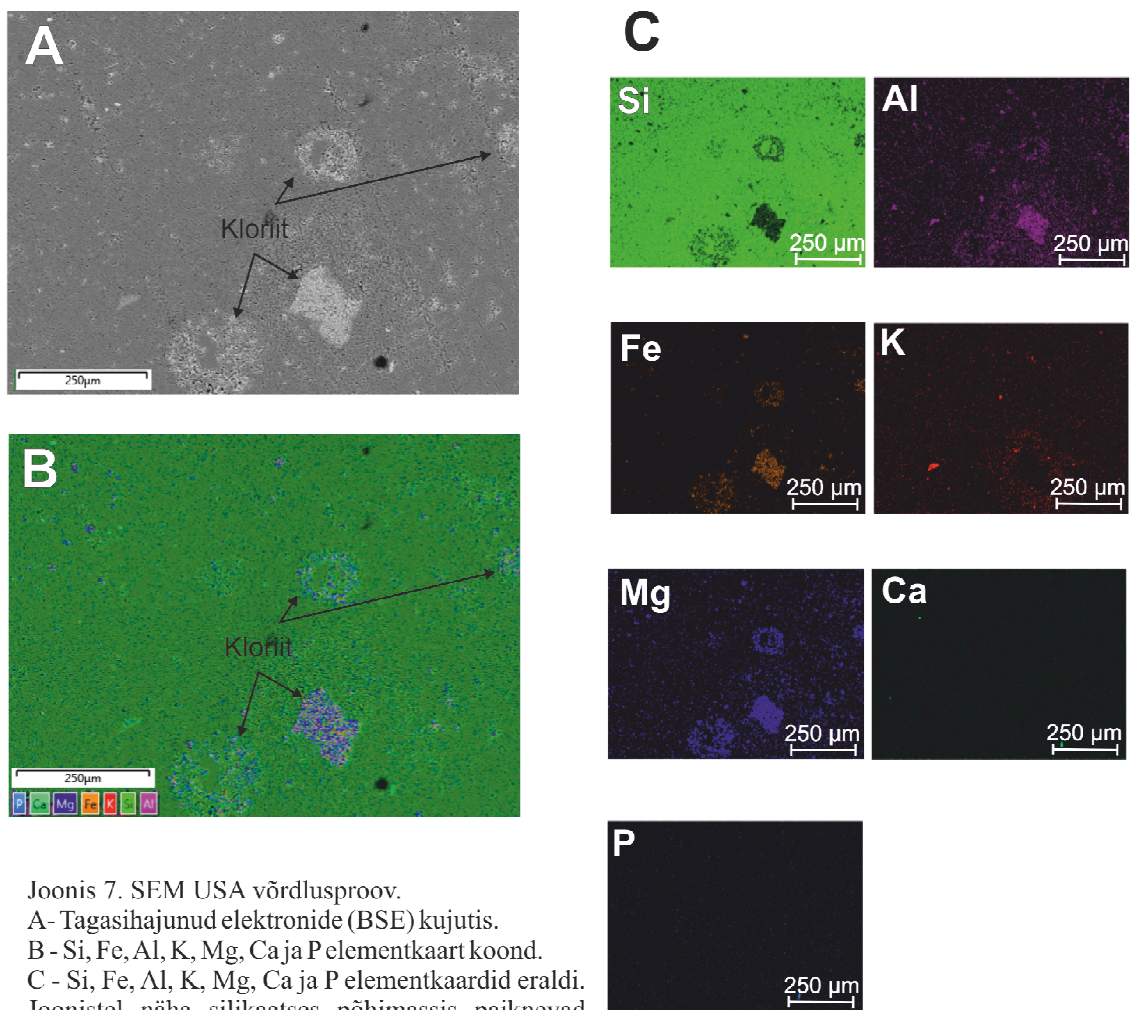
4) Leedu, Taani ja Kremenetsi proovide ühine tunnuss oli ühtlane homogeenne koostis. Neis proovides teiste mineraalide suletisi ei tuvastatud (Joonised 9 ja 10). Esinesid ainult suuremad ja väiksemad kristalse kvartsi pesad.



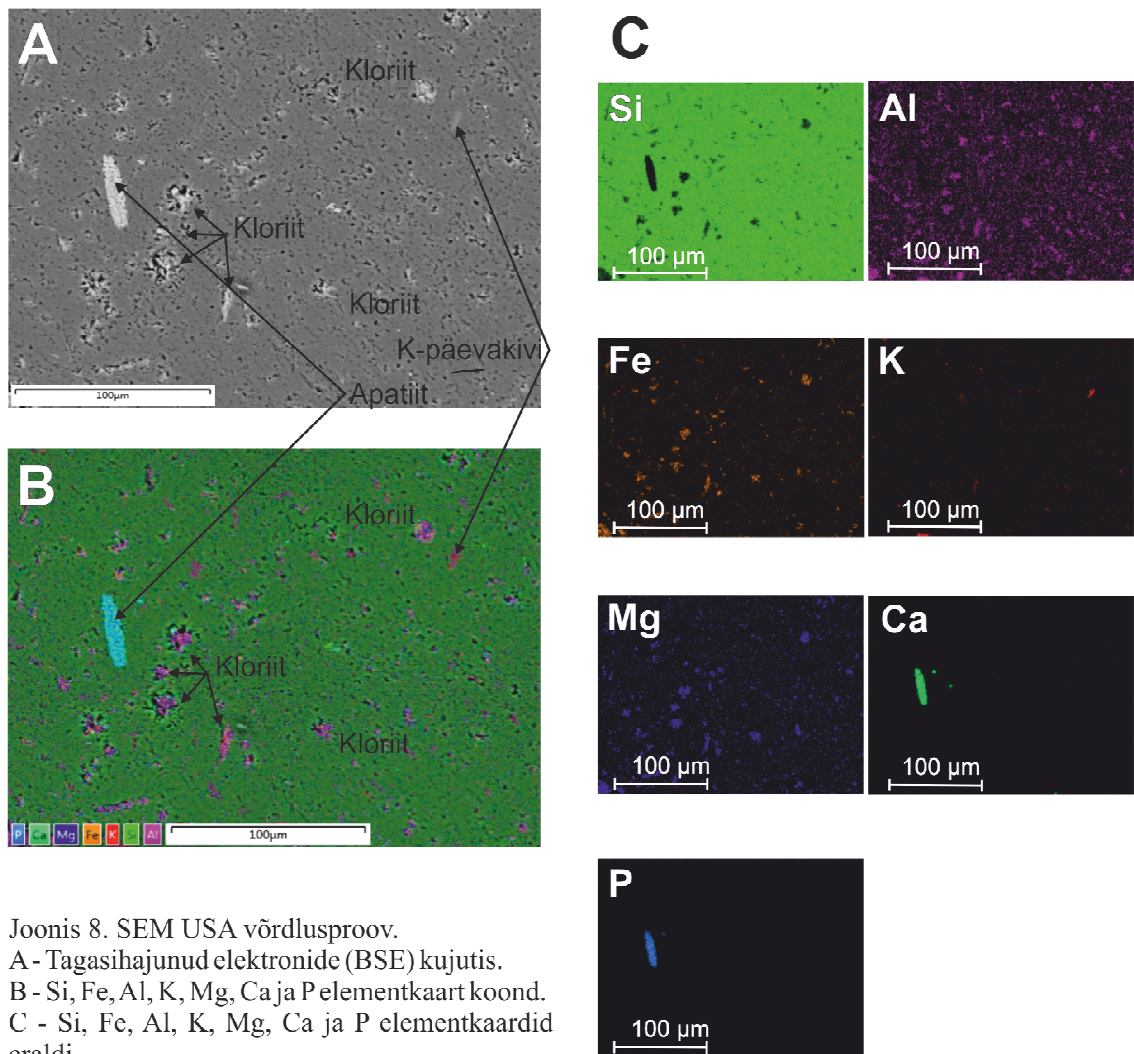
Joonis 5. Eesnurga SEM kujutised.
 A - Tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis.
 B - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaart koond
 C - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaardid eraldi.
 Joonistel näha silikaatses põhimassis paiknevad rombikujuline väljakristalliseerunud dolomiidi kristall, mille nurkades hematitiidi/götiidi jäljed ja K-päevakivi suletised.



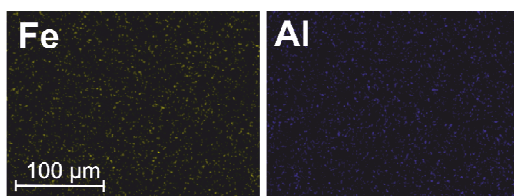
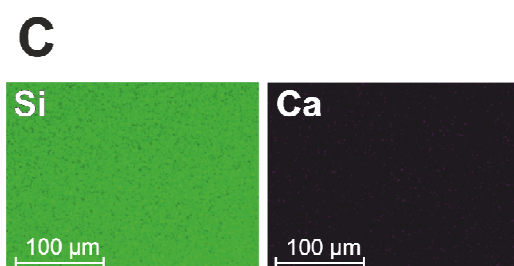
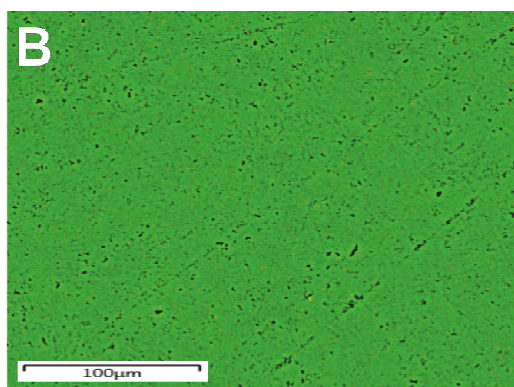
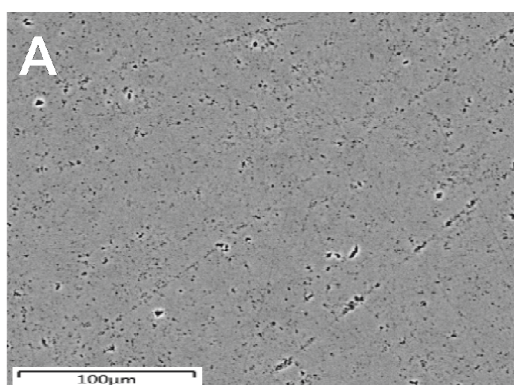
Joonis 6. Kaliküla SEM kujutised.
 A - Tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis.
 B - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaart koond.
 C - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaardid eraldi.
 Joonistel näha silikaatses põhimassis paiknevad hajusad raua oksuhüdraadid ja K-päevakivi suletised.



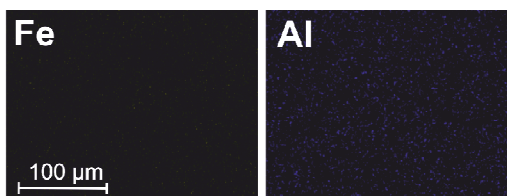
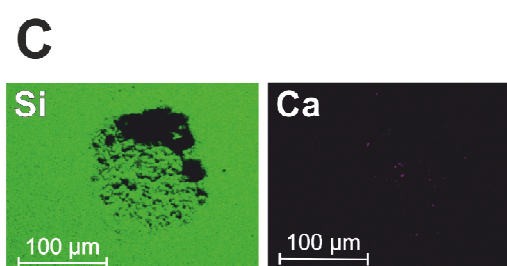
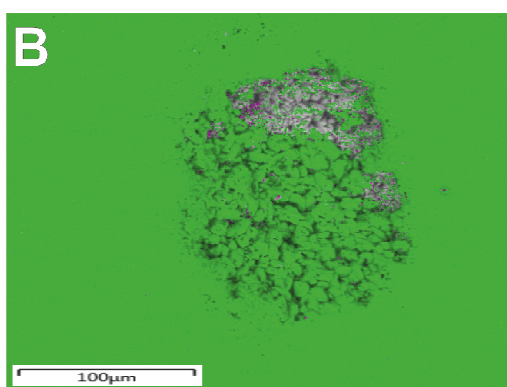
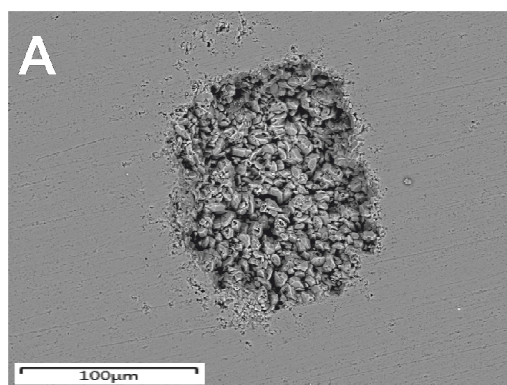
Joonis 7. SEM USA võrdlusproov.
 A- Tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis.
 B - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaart koond.
 C - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaardid eraldi.
 Joonistel näha silikaatses põhimassis paiknevad kloriidi suletised.



Joonis 8. SEM USA võrdlusproov.
 A - Tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis.
 B - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaart koond.
 C - Si, Fe, Al, K, Mg, Ca ja P elementkaardid eraldi.
 Joonisel näha silikaatses põhimassis paiknevad apatiidi ja kloriidi suletised.



Joonis 9. Taani SEM-i kujutised.
 A- Tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis.
 B - Si, Ca ja Fe elementkaart koond.
 C - Si, Ca ja Fe elementkaardid eraldi.
 Joonistel näha silikaatset põhimassi ilma suletisteta.



Joonis 10. Kremenetsi SEM-i kujutised.
 A - Tagasihajunud elektronide (BSE) kujutis.
 B - Si, Ca ja Fe elementkaart koond.
 C - Si, Ca ja Fe elementkaardid eraldi.
 Joonistel näha silikaatses põhimassis kristalse kvartsi pesa.

4. Arutelu

Kuna kaltsedon koosneb peamiselt SiO_2 -st, on uurimisobjektid jälgelemendid, mille päritolu ei ole karbonaatne ehk uuritakse mineraale ja raskemetalle, mis on kaltsedoni jäänud suletistena selle moodustumise hetkel, kui toimus kaltsiumkarbonaadi asendumine silikatse materjaliga (Tite, 1972). Silikaatse materjali keemilise koostise varieerumine peegeldab tekkekeskonna mineraloogilisi/keemilisi iseärasusi, murenemisprotsesse, transpordi viisi ja settebasseini keemilist koostist (Luedtke, 1992).

Mesosoikumi tulekivide moodustumise käigus toimus puhta kaltsiumkarbonaadi asendumine räniga protsessis molekul-molekuli-vastu, sellest tulenevalt on säilinud mittekarbonaatset materjali, mis eksisteeris kriidis/lubjakivis. See mittekarbonaatne materjal on jälgelementide peamine allikas Mesosoikumi tulekivides (Sieveking *et al.*, 1972; Bush, 1976; Craddock *et al.*, 1983; Bush ja Sieveking, 1986; McDonnell *et al.*, 1997). Kuna Mesosoikumi karbonaatsed kivimid on üldjuhul puhtad, siis avaldub see nendes proovides suurema CaO sisaldusena, mis kaasati asendumise käigus struktuuri. SEM-analüüsides väljendub see puhta homogeense ränioksiidina, kust puuduvad teiste mineraalide suletised. Seevastu Eesti kohaliku ränimaterjali proovidega sisaldab ümbritsev karbonaatne kivim juba algselt mittekarbonaatseid terrigeenseid ja diagenetilisi mineraale nagu K-päevakivi, illiit, illiit-smektiit ja vilgud (Clauer ja Chaudhuri 1995; Kirsimäe ja Jørgenson 2000), mis on jätnud oma "sõrmejälje" ränimaterjali. Peale selle on Raikküla ja Adavere lademe karbonaatsetele kivimitele iseloomulik tugev dolomiidistumine ning kõrgem Fe sisaldus algmaterjalis (Raukas ja Teedumäe, 1997). Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüsides on võimalik jälgida kõigi nende mineraalide suletisi. Kõrge Fe sisaldusega USA proovi puhul selgus analüüsimise käigus, et valdavateks suletisteks on kloriit ja apatiit, mis on ilmselt iseloomulikud USA pala ümbriskivimile.

XRF-meetodi täpsust mõjutab suurel määral proovi homo- või heterogeensus. Kaltsedoni puhul on tegemist mineraaliga, mille teke on geoloogilises ajas pikk protsess, mille käigus võib olla toimunud orgaanilise ja mitteorgaanilise materjali segunemist. Lähtematerjali mitmekülgsus avaldab olulist mõju proovi esinduslikkusele (Luedtke, 1992). Siinkohal on heaks näiteks Navesti proov, kus oli samaaegselt kõrgem Fe ja CaO sisaldus, mis on tingitud proovis asetsevatest dolomiidi kristalsetest pesadest, mis olid osaliselt jälgitavad makroskoopselt. Kuna proov purunes lõikamise käigus ja proovist

valmistati lihvi asemel pulberpreparaat, siis sellest tulenevalt on suurenenud CaO ja ka MgO sisaldused.

Teiseks täpsust määravaks faktoriks on proovi pinna siledus. Täpsete tulemuste saamiseks peaks proovi pind olema võimalikult sile. Ebakorrapärase pinna analüüsimisel muutub röntgenkiire teekond geomeetria kiire alguspunkti ja detektori vahel, see põhjustab tulemuste varieeruvust ning ebatäpsust (Hughes *et. al.*, 2012). See selgitab arheoloogiliste leidude keemilise analüüsi tulemuste langemist kolmnurkdiagrammidel (Joonis 4C, 4B ja 4D). ja Fe ja CaO suhte diagrammil Eesti kohalike tulekivide proovide pilve servadesse (Joonis 3). Kuna arheoloogiliste muuseumipalade lihvimine ei olnud võimalik, siis sellest tuleneb ka antud proovide hajumine Fe ja CaO diagrammil.

Sellele vaatamata langevad arheoloogiliste leidude analüüsitulemused kokku Eestist korjatud moreenimaterjaliga, mille alusel võib hetkel väita, et analüüsitud proovid on kohalikku päritolu ega ei pärine Mesosikumi tulekivi provintsidest. Siinkohal on ainsaks erandiks Luke asulakohast pärinev arheoloogiline leid mille Fe ja CaO sisaldus viitab Mesosoilisele päritolule. Siinkohal jääb õhku võimalus, et arheoloogilised leiud võivad olla pärit Valdaist, Venemaalt. Selle piirkonna rahvastega käis ajalooliste andmete kohaselt kaubavahetus. Valdai loodusliku tulekivi näol on tegemist Hilis-Paleosoikumi Karboni vanuselise materjaliga, mis on tekkinud samas settebasseinis (Moskva sünekliis) nagu Eesti Siluri aegsed ränimoodustised (Alekseev *et al.*, 1996). Seega võiks Valdai materjal oma keemilise koostise ja väljanägemisega sarnaneda Adavere ja Raiküla lademe ränimoodustistega.

Kokkuvõte ja järeldused

Tulekivi oli kiviajal üks peamine tööriistade valmistamise materjal Balti mere regioonis. Eestis leidub tulekivi Siluris, kuid selle levik on piiratud ja toorme kvaliteet jääb alla lähiümbruse Mesosoikumi kaltsedonile. Arheoloogilised leiud näitavad, et suur osa kasutatud tulekivist toodi siia lähiümbrusest. Tulekivi kasutus saavutas oma hiilgeaja Neoliitikumis, kui levima hakkas nöörikeramika kultuur. Sel ajal hakati kasutama venekirveid, mis said populaarseks Skandinaavias ja Balti maades, kus nöörikeramika kultuur on tuntud ka kui venekirveste kultuur. (Kriiska ja Tvauri, 2002)

Analüüsitud proovide XRF- ja SEM-tulemuste põhjal on domineeriv faas uuritud proovides ränidioksiid. Kuid sellest olenemata on erinevatele kaltsedoni piirkondadele iseloomulikud jälgelementide sisaldused ja mittekarbonaatsed suletised, mille alusel on võimalik arheoloogiliste leidude toorme päritolu hinnata.

Mesosoikumi vanuseline kaltsedon on tekkinud peamiselt puhta kaltsiumkarbonaadi asendumisel räniga ja sellest tuleneb suurem CaO sisaldus ja homogeensus (mittekarbonaatsete suletiste puudumine). Eesti Paleosoikumi ränimaterjal peegeldab seevastu tekkekeskonna mineraalset ja keemilist koostist, mis avaldub kaaliumpäevakivi, dolomiidi, illiidi, illit-smektiidi, vilkude ja hajusalt paiknevate rauaoksuhüdraatide suletiste näol.

Analüüsides põhjal saab hetkel oletada, et valdav osa uuritud tulekivi arheoloogilistest leidudest ühtib Eestist korjatud loodusliku moreense materjali keemilise koostisega, mis viitab arheoloogiliste leidude kohalikule päritolule. Parema kvaliteediga lähiümbruse Mesosoikumi materjali kasutuse kohta Eestis annavad viite Luke asulakohast pärinevad tulekivi palad, mille keemiline koostis ühtib Kriidi päritolu materjaliga, kuid hetkel ei saa välistada Eestist leitud arheoloogiliste leidude pärinemist Valdaist Venemaalt, mille piirkonna rahvastega läbi käidi ja kus tulekivimaterjal on tekkinud samas settebasseinis sarnastes dolomiitsetes kivimites.

Tänuavaldused

Esmalt soovin tänada Peeter Somelari, kes oli töö teostamisel suureks abiks ning kelle soovitusel, nõuanded ja ettepanekud olid töö valmimisel hindamatult väärtuslikud. Tänan ka Jaan Aruvälja röntgenfluoresentsanalüüside teostamise eest.

Suur tänu Aivar Kriiskale ja Tõnu Panile TÜ Geoloogiamuuseumist antud töös analüüsitud palade eest.

Soovin tänada ka Kristiina Kaske ja Aune Esinurme keeleliste nõuannete eest.

Summary

Chemical Composition of Estonian Archeological Flints as Indicator of Source

Chalcedony has been one of the most used raw materials for artifact manufacture in the Baltic Sea region during the Stone Age, and it continued to be used during subsequent periods. Deposits containing chalcedony in Estonia are rare and the quality of raw material is low, but high quality chalcedony for tools and jewelry are found in Lithuania, Belarus, Central Russia, Sweden and Denmark. Archeological finds and cultural contacts indicate that most of the chalcedony used in Estonia was brought from surrounding areas. Flint gained popularity in Neolithic, when Corded Ware culture replaced its predecessors. Along with this culture boat-shaped battle axes were widely used in Scandinavia and in the Baltic region, where Corded Ware culture is also known as Boat Axe culture (Kriiska & Tvauri, 2002).

The main objective of this work is to identifying the geological source of archeological flint artifacts found in Estonia by using instrumental analyses. 50 samples of flint/chalcedony was analyzed by X-Ray fluorescence method and 6 samples with different chemical composition were observed by scanning electron microscopy method. For comparison addition 34 samples from Sweden and Denmark, analyzed by Hughes et al. 2012 were used. The results show that the main phase in the samples is SiO_2 , however the composition of trace elements (mainly CaO and Fe) and non-carbonate inclusions helps us to distinguish different geological sources for archeological finds. Mesozoic Cretaceous flint is mainly formed by the replacement of chemically pure calcium carbonate with silicon, which leads to higher CaO composition and greater homogeneity. On the contrary the chemical and mineralogical composition of Estonian Paleozoic Silurian flint/chalcedony reflects the formation environment and the mineralogical composition of surrounding rock.

The chemical composition of archeological flints coincides with Estonian Paleozoic material, which at the moment indicates local source. The only exception is archeological sample from Luke settlement, which chemical composition is similar with Cretaceous flints. On the other hand the possibility that archeological flint is from Valdai region, Central Russia remains.

Kasutatud kirjandus

- Alekseev, A. S, Kononova, L. I. ja Nikishin, A. M. 1996. The Devonian and Carboniferous of the Moscow Syncline (Russian Platform): stratigraphy and sea-level changes. *Tectonophysics*, 268, lk. 149–168.
- Becker, C. J. 1952. Die nordschwedischen Flintdepots. *Acta Archaeologica* XXIII, lk. 65–79. (saksa keeles)
- Bruin, M. de, Korthoven, P. J. M., Bakels, C. C. ja Groen, F. C. A. 1972. The use of non-destructive activation analysis and pattern recognition in the study of flint artefacts. *Archaeometry* 14(1), lk. 55–63.
- Bush, P. R. 1976. The use of trace elements in the archaeological classification of cherts. *Starvingia* 3, lk. 47–48.
- Bush, P. R. ja Sieveking, G. d. G. 1986. Geochemistry and the provenance of flint axes. In G. d. G. Sieveking & M. B. Hart (eds.): *The scientific study of flint and chert*, lk. 135–140. Cambridge.
- Clauer, N. ja Chaudhuri S. 1995. *Clays in Crustal Environments. Isotope Dating and Tracing*, 359 lk. Springer, Berlin-Heidelberg, Germany.
- Costopoulos, A. 2003. Prehistoric flint provenance in Finland: reanalysis of Southern data and initial results for the North. *Fennoscandia archaeologica* XX, lk. 41–54.
- Craddock, P. T., Cowell, M. R., Leese, M. N. ja Hughes, M. J. 1983. The trace element composition of polished flint axes as an indicator of source. *Archaeometry* 25(2), lk. 135–163.
- Bruin, M. de, Korthoven, P. J. M., Bakels, C. C. ja Groen, F. C. A. 1972. The use of non-destructive activation analysis and pattern recognition in the study of flint artefacts. *Archaeometry* 14(1), lk. 55–63.
- Gardiner, J. 1990. Flint Procurement and Neolithic Axe Production on the South Downs: a re-assessment. *Oxford Journal of Archaeology* 9, lk. 119–140.

- Haas, A. 1973. Ränimoodustised Raikküla lademe karbonaatsetes kivimites Eestis. Diplomitöö, Tartu Ülikool, 43 lk. (vene keeles)
- Hughes, R. E., Baltrūnas, V. ja Kulbickas, D. 2011. Comparison of two analytical methods for the chemical characterization of flint from Lithuania and Belarus, *Geologija*, 53, 69–74.
- Hughes, R. E., Högberg, A. ja Olausson, D. 2010. Sourcing flint from Sweden and Denmark: a pilot study employing non-destructive energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Nordic Archaeological Science*, 17, 15–25.
- Hughes, R. E., Högberg, A. ja Olausson, D. 2012. The Chemical Composition of Some Archaeologically significant flint from Denmark and Sweden, *Archaeometry* 54,5 (2012) 779-795.
- Högberg, A. ja Olausson, D. 2007. *Scandinavian Flint: An Archaeological Perspective*. Aarhus University Press, Denmark.
- Kirsimäe, K. ja Jørgensen P. 2000. Mineralogical and Rb-Sr isotope studies of low-temperature diagenesis of Lower Cambrian clays of the Baltic Palaeobasin of North Estonia. *Clays and Clay Minerals*, 48, 95 –105.
- Kriiska, A. 1997. Kroodi ja Vihasoo III asula Eesti varaneoliitiliste kultuurrühmade kontekstis, *Eesti Arheoloogia ajakiri*, 1, 7– 25.
- Kriiska, A. ja Tvauri, A. 2002. *Eesti muinasaeg*, Tallinn: Avita, 2002. 260 lk.
- Liiva, A. 2007. *Kivimaailma Ilu ja Maagia*, Tartu Ülikooli Geoloogia Instituut, Tartu Ülikooli Geoloogiamuuseum, 38 lk.
- Matiskainen, H., Vuorinen, A. ja Burman, O. 1989. The Provenance of Prehistoric Flint in Finland. In Y. Maniatis (ed.): *Archaeometry: Proceedings of the 25th International Symposium*, lk. 625–643. Amsterdam.
- McDonnell, R. D., Kars, H. ja Jansen, B. H. 1997. Petrography and Geochemistry of Flint from Six Neolithic Sources in Southern Limburg (The Netherlands) and Northern Belgium. In A. Ramos-Millán & M. A. Bustillo (eds.): *Siliceous Rocks and Culture*, lk. 371–84. Granada.

- Nielsen, L. E. 1993. Proveniensiundersøgelser av flint i europæisk arkæologi: metoder og muligheder - og muligheder i Danmark. Aarhus universitet. (taani keeles)
- Ots, Mirja Tamula ja Vagula järve ääres on palju uurimisväärsed muistendeid, Võrumaa teataja, 17.03.2007.
- Pesti, Olavi ja Rikas, Külli 1983. Kingissepa rajooni ajaloo- ja kultuurimälestised. Tallinn
- Raukas, A. ja Teedumäe, A. 1997. Geology and Mineral Resources of Estonia, Tallinn: Estonian Academy Publishers, 436 lk.
- Rõõmusoks, A. 1983. Eesti aluspõhja geoloogia, Tallinn: Valgus, 224 lk.
- Sieveking, G. d. G., Bush, P., Ferguson, J., Craddock, P. T., Hughes, M. J. ja Cowell, M. R. 1972. Prehistoric flint mines and their identification as sources of raw material. Archaeometry 14(2), lk. 151–76.
- Viiding, H. 1984. Eesti mineraalid ja kivimid : [käsiraamat – määraja], Tallinn-Valgus, 248 lk.

Internetiallikad

Eesti Entsüklopeedia - Eesti ajaloo kronoloogia

http://entsyklopeedia.ee/artikkel/eesti_ajaloo_kronoloogia1 (26.11.2013)

Kriiska, A., Jonuks, T. ja Kraas, P. Eesti muinasesemed – Mesoliitikum (9000–5000 e.Kr)

<http://ornament.dragon.ee/muinas/mesoliitikum/meso.html> (1999).

Lisa 1. Analüüsitud tulekivi proovide kirjeldus

Tabel 1. Looduslikud moreeni leiud

	Proovi nimi	Kirjeldus		Vanus
1	Aesoo	Pärnumaa	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
2	Asu		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
3	Eesnurga	Viljandimaa, Kolga-Jaani voorestiku Eesnurga voorelt	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
4	Jälevere	Kesk-Eesti, Navesti jõe põhjakaldalt	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
5	Kaliküla		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
6	Kõpu	Hiiumaa, Kõpu IX asulakoht	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
7	Kõrsa	Pärnumaa	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
8	Pakaste	Kesk-Eesti, Pedja jõe läänekallas	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
9	Palutaja	Põltsamaa aardeleiukoht	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
10	Papioja	Kesk-Eesti küntud põllult	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
11	Pikasilla	Pikasilla luht 58° 4' 7.85", 26°3' 39.39"	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
12	Põrga		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
13	Pärnumaa		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
14	Ridaküla	Kesk-Eesti	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
15	Ruhnu	Ruhnu kiriku juurest	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
16	Rõhu	Kesk-Eesti	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
17	Saadjärve	Ida-Eesti, Saadjärve kirdekallas	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
18	Sindi		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
19	Zveinieki	Läti, Burtnieki muinaskallaste põldudelt	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
20	Tammiku	Kesk-Eesti, Kaava jõe kallas	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
21	Tänassilma	Tänassilma jõe vasakkaldalt	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
22	Valgma	Ida-Eesti, Saadjärve põhjakallas	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
23	Värati	Lääne-Eesti, Tõstamaa lähistel	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur
24	Ülendi	Hiiumaa, Ülendi küla, Ristipõllu talu	Aivar Kriiska tulekivide kogu	Silur

Tabel 2. Arheoloogilised leiud

1	Proovi nimi	Kirjeldus	
2	TÜ 222:4	Luke asulakoht, Nõo kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
3	TÜ 222:5	Luke asulakoht, Nõo kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
4	TÜ 300:22	Rannu asulakoht, Rannu kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
5	TÜ 309a	Siimussaare asulakoht, Kolga-Jaani kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
6	TÜ 309b	Siimussaare asulakoht, Kolga-Jaani kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
7	TÜ 309d	Siimussaare asulakoht, Kolga-Jaani kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
8	TÜ 613a	Leie asulakoht, Kolga-Jaani kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
9	TÜ 613b	Leie asulakoht, Kolga-Jaani kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
10	TÜ 613c	Leie asulakoht, Kolga-Jaani kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
11	TÜ 78	Mäksa asulakoht, Võnnu kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
12	TÜ 83:2	Vana-Kastre asulakoht, Võnnu kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
13	TÜ 1507: 76a	Riigiküla asulakoht, Vaivara kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
14	TÜ 1507: 76b	Riigiküla asulakoht, Vaivara kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
15	TÜ 1507:76c	Riigiküla asulakoht, Vaivara kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu
16	TÜ 1507: 254	Riigiküla asulakoht, Vaivara kihelkond	Aivar Kriiska tulekivide kogu

Tabel 3. Võrdlusmaterjal Eestist ja mujalt

	Proov	Kirjeldus		Vanus
1	Krimm		Geoloogia muuseum	Kriit
2	Navesti	Dolomiidi pesadega, Navesti jõe süvend ca. 300m viljandi mnt. sillast	Geoloogia muuseum	Silur
3	USA	Kaasaegne kivikarjäär, mõnisada meetrit	Geoloogia muuseum	Ordoviitsium

		paleoindiaanlaste West Athens Hill asulakohast. West Athens, New York, Greene Country, USA.		
4	Kremenets		Geoloogia muuseum	Kriit/Paleogeen
5	Gotland		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Ordoviitsium
6	Ingismaa		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Kriit
7	Leedu		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Kriit
8	Taani		Aivar Kriiska tulekivide kogu	Kriit
9	Iirimaa	Five Finger Shore	Autori isiklik kogu	Kriit
10	Rüügen	Saare idaosast	Autori isiklik kogu	Kriit

Lisa 2. Uuritud tulekivi proovide keemiline koostis

Tabel 4. Looduslike moreeniproovide XRF tulemused põhielementide (wt%) ja jälgelementide (ppm) sisaldustega

Proovi nimi	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO	Ti	Cr	Mn	Fe
Aesoo Tk20	0	0,2035	0,2365	99,2899	0,0114	0,0402	0	0,0680	0,0251	0	0	0	286
Aesoo1 Tk10	0	0	0,2344	99,2298	0,0124	0,0000	0	0,0634	0,0328	0	0	0	4267
Aesoo2 Tk10	0	0	0,2132	99,5242	0,0059	0,0000	0,0141	0,0553	0,0286	132	0	0	1411
Asu1 Tk10	0	0	0,3221	99,1642	0,0156	0,0148	0,0000	0,0805	0,0921	0	0	107	2999
Asu2 Tk10	0	0,0413	0,2992	96,9864	0,0552	0,0131	0,0289	0,0717	0,1880	0	19	2158	19884
Eesnurga	0,0225	0,0447	0,2623	99,322	0,008	0,0372	0,0246	0,0578	0,131	113			270
Eesnurga1 Tk20	0,0209	0,0244	0,2605	99,4786	0	0,0232	0,0116	0,0623	0,0569	109	0	0	263
Eesnurga2	0,0296	0,0547	0,2843	99,2386	0,0101	0,0468	0,024	0,0589	0,166	96			281
Eesnurga2 Tk20	0,0194	0,0248	0,2649	99,4518	0,0059	0,0242	0,0092	0,0555	0,0705	75	0	0	268
Eesnurga3	0,034	0,0393	0,3114	99,3634	0,0114	0,0266	0,0195	0,0672	0,071	127			382
Eesnurga3 Tk20	0,0223	0,0367	0,2728	99,4077	0,0068	0,0196	0,0127	0,0763	0,0812	108	0	0	314
Jälevere1 Tk10	0,0456	0,0000	0,1945	99,5380	0,0000	0,0169	0,0000	0,0606	0,0406	165	0	0	556
Jälevere2 Tk20	0,0268	0,0259	0,2030	99,5398	0,0044	0,0161	0,0150	0,0563	0,0446	8	0	0	446
Kaliküla	0,0362	0,0621	0,4879	99,0484	0,0096	0,0231	0,0158	0,1194	0,072	163			544
Kaliküla2	0,0405	0,0491	0,4852	99,0202	0,012	0,0236	0,0191	0,1161	0,064	139			521
Kaliküla3	0,0366	0,0931	0,7243	98,6853	0,0198	0,0263	0,0105	0,1766	0,068	176			1008
Kõpu1 Tk10	0,24	0,0932	0,1983	98,9132	0,0076	0,0830	0,2076	0,0472	0,0578	0	0	0	1482
Kõpu2 Tk20	0,2211	0,6950	0,2029	98,6967	0,0112	0,1005	0,2769	0,0537	0,0757	76	0	0	2819
Kõpu3 Tk10	0,0370	0,0446	0,1816	99,0812	0,0133	0,0834	0,0487	0,0643	0,1085	0	0	0	3323
Kõrsa1 Tk20	0,0259	0,0555	0,2986	99,0369	0,0045	0,0204	0,0123	0,1021	0,0892	164	0	592	2745
Kõrsa2 Tk20	0,0355	0,0804	0,3463	97,8389	0,0105	0,0154	0,0105	0,1038	0,1900	202	0	3087	10012
Palutaja1 Tk10	0	0,0473	0,2805	99,3988	0,0069	0,0174	0	0,0831	0,0908	271	0	0	444
Palutaja2 Tk10	0	0	0,2069	99,6328	0,0054	0,0188	0	0,0507	0,5130	0	0	0	332
Palutaja3 Tk10	0,0332	0	0,2240	99,5712	0	0,0150	0,0150	0,0560	0,0492	0	0	0	365
Papioja lk Tk10	0,0103	0,0497	0,3527	99,3035	0,0358	0,0358	0	0,1121	0,0419	141	0	0	793
Papioja2 Tk20	0,0293	0,0420	0,3620	99,2657	0,0045	0,0153	0,0089	0,1074	0,0475	199	0	0	869
Papioja3 Tk10	0	0,0451	0,4091	99,1955	0,0094	0,0139	0	0,1512	0,0366	254	0	0	1115
Pikasilla1 Tk10	0,0572	0,0521	0,4919	98,1572	0,2122	0,0237	0	0,1395	0,0922	321	0	139	7250
Pikasilla2 Tk10	0,0509	0,0211	0,3456	98,7489	0,1391	0,0174	0	0,1214	0,1076	479	0	0	4002
Prangli1 Tk10	0,0417	0	0,0452	99,7910	0,0162	0,0298	0	0,0233	0,0313	0	0	0	214
Prangli2 Tk10	0,0413	0,0158	0,0548	99,7700	0,0107	0,0314	0	0,0213	0,0273	0	0	0	210
Prangli3 Tk10	0	0,0172	0,0906	99,7919	0	0,02	0	0,0264	0,023	0	0	0	278
Põrga1 Tk20	0,0235	0,0529	0,3015	99,2908	0,0053	0,0307	0,0165	0,0761	0,127	111	0	0	475
Põrga2 Tk20	0,024	0,0302	0,2635	99,3857	0,0045	0,0168	0,0106	0,0739	0,0755	100	0	11	480
Põrga3 Tk20	0,0313	0,0436	0,3221	99,2198	0,0129	0,0208	0,0214	0,0765	0,1199	133	0	30	495
Pänumaa lk Tk10	0	0	0,2408	98,6915	0,0644	0,0644	0	0,0679	0,0594	195	0	174	8391
Pänumaa1 Tk10	0	0,0398	0,238	97,5122	0	0	0	0,059	0,063	0	0	218	20661
Pänumaa2 Tk10	0,0295	0,0506	0,221	98,5025	0,0215	0,0541	0,0408	0,0468	0,1265	0	0	145	8922
Ridaküla lk Tk20	0,0386	0,033	0,2224	96,9396	0,0741	0,04	0,0058	0,0542	0,171	94	0	109	23945
Ridaküla1 Tk20	0,0296	0,0308	0,2185	97,0193	0,0692	0,0163	0	0,0496	0,1635	96	0	95	23806
Ridaküla2 Tk10	0,0377	0,0276	0,1925	98,9274	0,0281	0	0	0,0417	0,0859	0	0	0	6591
Ruhn1 Tk20	0,057	0,0646	0,2769	99,2058	0,0051	0,0177	0	0,1115	0,0289	104	0	0	2073
Ruhn2 Tk20	0,0575	0,0533	0,2209	99,3998	0,0043	0,0238	0,005	0,0942	0,029	131	0	0	940
Rõhu lk Tk10	0,0385	0,0303	0,1409	99,5656	0	0,0247	0	0,042	0,0349	146	0	173	914
Rõhu1 Tk20	0,0236	0,0218	0,1338	99,6229	0,0048	0,011	0,0056	0,041	0,0324	88	0	30	885
Rõhu2 Tk10	0,0328	0,0246	0,1316	99,5943	0	0,0248	0	0,0366	0,0573	0	0	144	806
Rõhu3 Tk20	0,0299	0,024	0,1465	99,5218	0,0062	0,0166	0,0115	0,0452	0,0867	98	0	147	852
Saadjärve1 Tk10	0	0	0,1214	99,7742	0	0,0129	0	0,034	0,0308	0	0	0	225
Saadjärve2 Tk10	0	0	0,1327	99,7592	0	0	0	0,0331	0,0398	0	0	0	351
Sindi1 Tk20	0,0555	0,1094	0,6768	98,1823	0,0197	0,0156	0,0194	0,2283	0,0774	433	0	0	5247
Sindi2 Tk10	0	0,0818	0,4686	98,7471	0,0193	0,0159	0	0	0,1332	375	0	0	3318
Sindi3 Tk10	0	0,0772	0,4828	98,7674	0,0109	0,0125	0,0353	0,1845	0,073	278	0	0	3243
Zvejnieki1 Tk20	0,0342	0,0283	0,3967	99,2099	0,0106	0,0194	0,0192	0,1066	0,0661	201	0	64	783
Zvejnieki2 Tk20	0,0242	0,0398	0,3832	99,1963	0,0087	0,0135	0,0195	0,1129	0,0939	244	0	34	766
Zvejnieki3 Tk20	0,0284	0,0786	0,3796	98,8471	0,0203	0,0525	0,0413	0,1061	0,3300	146	0	88	789
Zvejnieki4 Tk20	0,0333	0,0502	0,3899	99,0732	0,0118	0,0190	0,0251	0,1221	0,0894	265	16	68	839
Zvejnieki5 Tk20	0,0276	0,0342	0,3565	99,2024	0,0118	0,0477	0,0071	0,1057	0,0434				
Tammiku1 Tk20	0,0310	0,0153	0,2047	99,5855	0,0043	0,0115	0,0106	0,0455	0,0643	53	0	0	203
Tammiku2 Tk20	0,0331	0,0190	0,2006	99,4689	0,0031	0,0152	0,0104	0,0474	0,1156	78	0	0	235
Tammiku3 Tk20	0,0186	0,0176	0,2126	99,5892	0,0055	0,0065	0,0053	0,0495	0,0635	55	0	0	233
Tänassilma1 Tk20	0,0215	0,0371	0,2875	99,3115	0,0060	0,0251	0,0300	0,0825	0,0635	154	0	0	1030
Tänassilma2 Tk10	0,0000	0,0312	0,2430	99,4344	0,0094	0,0349	0,0114	0,0723	0,0461	221	0	0	953
Tänassilma3 Tk10	0,0187	0,0445	0,2958	99,3391	0,0094	0,0122	0,0052	0,0816	0,0419	334	0	0	1142
Valgma1 Tk10	0,0000	0,0675	0,5604	98,8845	0,0046	0,0209	0,0000	0,2167	0,0775	256	0	0	1386
Valgma2 Tk10	0,0580	0,0328	0,4467	98,9902	0,0056	0,0175	0,0000	0,1768	0,0937	456	0	0	1254
Valgma3 Tk10	0,0916	0,0656	0,5226	98,6870	0,0307	0,0538	0,0143	0,2060	0,1467	293	0	101	1346
Värati1 Tk10	0,0000	0,0646	0,3901	99,0773	0,0101	0,0228	0,0302	0,1190	0,0658	349	0	0	1823
Värati2 Tk10	0,0000	0,0748	0,3803	99,1422	0,0139	0,0192	0,0000	0,1121	0,0597	24	0	0	1719
Ülendi lk Tk20	0,0319	0,0304	0,1997	99,3722	0,0113	0,0882	0,0157	0,0502	0,1178	55	30	0	717
Ülendi1 Tk20	0,0399	0,0297	0,1957	99,2156	0,0063	0,1525	0,0347	0,0519	0,1332	87	23	0	1263
Ülendi2 Tk20	0,0229	0,0103	0,1871	99,4923	0,0065	0,0214	0,0136	0,0463	0,0744	74	0	0	851
Ülendi3 Tk20	0,0375	0,0169	0,1922	99,3436	0,0046	0,0780	0,0282	0,0535	0,1590	66	0	24	758

Tabel 5. Arheoloogiliste tulekiviproovide XRF tulemused põhielementide (wt%) ja jälgelementide (ppm) sisaldustega

Proovi nimi	Proovi number	Na2O	MgO	Al2O3 (wt)	SiO2 (wt%)	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO	Ti	Cr	Mn	Fe
Luke asulakoht	TU 222-5	0,102	0,063	0,626	98,612	0,141	0,084	0,026	0,153	0,143				511
Luke asulakoht	TU 222-5	0,070	0,054	0,504	98,911	0,113	0,097	0,036	0,093	0,096				255
Rannu asulakoht	TU 300-22	0,038	0,081	0,700	98,711	0,140	0,067	0,017	0,097	0,116				286
Rannu asulakoht	TU 300-22	0,038	0,049	0,664	98,771	0,139	0,068	0,010	0,102	0,124				290
Siimusaare-a asulakoht	TU 309	0,075	0,137	1,495	97,410	0,510	0,052	0,012	0,161	0,090	147			417
Siimusaare-a asulakoht	TU 309	0,065	0,123	1,499	97,361	0,503	0,064	0,015	0,172	0,111	268			689
Siimusaare-b	TU 309b	0,074	0,205	1,983	96,200	0,710	0,140	0,039	0,270	0,182	259			1714
Siimusaare -b	TU 309b	0,073	0,174	2,035	96,040	0,755	0,158	0,042	0,255	0,273	283			1668
Siimusaare-d	TU 309d	0,037	0,103	0,952	98,281	0,273	0,050	0,014	0,137	0,083				706
Siimusaare-d	TU 309d	0,041	0,059	0,877	98,429	0,265	0,041	0,009	0,127	0,091				615
Leie asulakojht-a	TU 613	0,051	0,253	3,031	95,415	0,316	0,099	0,031	0,284	0,251	364		337	2009
Leie-a	TU 613	0,142	0,459	3,918	93,806	0,416	0,132	0,033	0,414	0,324	625		539	2402
Leie-b	TU 613	0,032	0,044	0,564	98,993	0,060	0,034		0,107	0,085				785
Leie-b	TU 613	0,037	0,044	0,572	98,992	0,075	0,048		0,101	0,081				510
Leie-c	TU 613	0,023	0,071	0,711	98,674	0,061	0,055	0,014	0,117	0,198				759
Mäksa	TU 78	0,041	0,059	0,642	98,718	0,197	0,103	0,019	0,088	0,092				421
Mäksa asulakoht	TU 78	0,047	0,073	0,612	98,615	0,199	0,115	0,024	0,088	0,156	246			459
Vana-Kastre asulakoht	TU 83: 2		0,100	1,402	97,517	0,312	0,125	0,019	0,208	0,142				1726
Vana-Kastre asulakoht	TU 83: 2	0,056	0,105	0,996	98,084	0,233	0,111	0,021	0,141	0,121				1239
Luke asulakoht	TU 222-4	0,103	0,043	0,287	99,116	0,078	0,085	0,021	0,090	0,099				94
Luke asulakoht	TU 222-4	0,049		0,234	99,406	0,057	0,095	0,010	0,060	0,066				191
Riigiküla asulakoht-a	TU 1507: 76	0,254	0,307	2,224	94,059	1,877	0,165	0,093	0,266	0,544	189		155	1743
Riigiküla asulakoht-a	TU 1507: 76	0,273	0,303	1,847	94,969	1,320	0,155	0,093	0,215	0,632	146		105	1678
Riigiküla asulakoht-b	TU 1507: 76	0,036	0,090	0,421	98,699	0,339	0,081	0,025	0,034	0,138	83		73	1193
Riigiküla asulakoht-b	TU 1507: 76	0,031	0,079	0,332	98,945	0,234	0,066	0,020	0,026	0,160	0		0	1084
Riigiküla asulakoht-c	TU 1507: 76	0,043	0,079	0,732	98,129	0,579	0,057	0,017	0,048	0,124	0		0	1926
Riigiküla asulakoht-c	TU 1507: 76		0,090	0,583	98,511	0,387	0,057		0,040	0,141	0		0	1912
Riigiküla asulakoht-d	TU 1507: 254	0,067	0,077	0,584	97,517	1,049	0,079	0,016	0,091	0,368	68		203	1236
Riigiküla asulakoht-d	TU 1507: 254	0,072	0,074	0,487	97,926	0,774	0,067	0,016	0,064	0,394	0		168	1097

Tabel 6. Võrdlusproovide Eestist ja mujalt XRF tulemused põhielementide (wt%) ja jälgelementide (ppm) sisaldustega

Proovi nimi	Na2O	MgO	Al2O3 (wt)	SiO2 (wt%)	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO	Ti	Cr	Mn	Fe
Krimm Tk20	0,0406	0,0107	0,1074	99,6285	0,0176	0,0258	0,0135	0,0375	0,0668				137
Navesti Tk20	0,0335	0,4817	0,3236	97,0613		0,6197	0,0088	0,0775	0,9968	0,0193			3179
USA Tk10	0,1377	0,5302	1,8382	95,2168	0,0227	0,0144	0,0254	0,4576	0,0583	0,0652			15767
Iirimaa Tk10	0,0594		0,0485	99,6584	0,0232	0,0128		0,0217	0,1655				105
Ryren Tk10	0,05		0,105	99,7335	0,0194			0,0359	0,0469				92
Kremenets Tk10			0,0328	99,9051	0,0079			0,0153	0,0257				132
Taani	0,0383	0,0286	0,1658	99,633	0,0191	0,0169		0,0241	0,056				179
Taani2			0,049	99,8348	0,0259		0,0092	0,0227	0,047				111
Leedu	0,0289	0,0101	0,06	99,6516	0,0455	0,01	0,0057	0,0291	0,149				79
Leedu2	0,0286	0,0123	0,0604	99,516	0,0275	0,0135	0,0063	0,0251	0,237				81
Leedu3	0,032	0,0167	0,0598	99,6403	0,0213	0,0113		0,0301	0,173				119
Gotland1	0,0481	0,0083	0,0649	99,7363	0,0158	0,0153	0,0069	0,0347	0,054				130
Gotland2	0,0398	0,022	0,0678	99,7016	0,0245	0,0164	0,0057	0,0329	0,070	26			132
Inglismaa	0,0687	0,1054	0,7178	98,4318	0,0819	0,0358	0,0123	0,1062	0,383	83			400
Inglismaa2	0,0512	0,0287	0,1944	98,9759	0,0738	0,0229	0,0076	0,0547	0,533	60			189

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Liina Sepp (sünnikuupäev: 28.09.1992),

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Eesti tulekivi arheoloogiliste leidude keemiline koostis – võimalus päritolu määramiseks“, mille juhendaja on Peeter Somelar,
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'is kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **23.05.2014**